

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1002 U.S. PTO  
10/092592  
03/08/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-069856

[ST.10/C]:

[JP2001-069856]

出 願 人

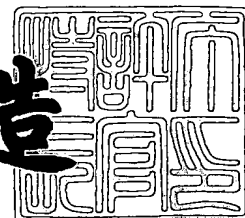
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2002年 1月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3115281

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2001-049

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社  
総合研究所内

【氏名】 藤森 崇泰

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社  
総合研究所内

【氏名】 大木 宏明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社  
総合研究所内

【氏名】 水上 政道

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

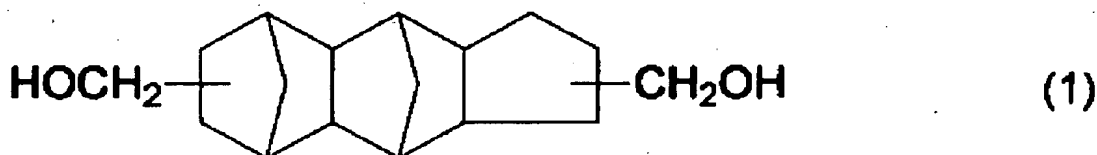
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

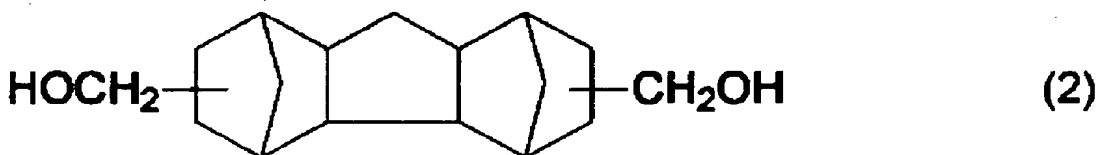
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノール、又は一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式(3)で表されるジオールを、炭酸ジエステルと溶融重縮合させてポリカーボネート樹脂を製造するに際し、触媒として、亜鉛化合物、スズ化合物、鉛化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物の中から選ばれた少なくとも一種を使用することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【化1】



【化2】



【化3】



(式中、Xは炭素数3から14のアルキレン基または炭素数4から14のシクロアルキレン基を表す。)

【請求項2】 触媒が、一般式 $\text{ZnX}_2$ 、 $\text{SnX}_2$ 、 $\text{SnX}_4$ 、 $\text{R}_2\text{SnO}$ 、 $\text{R}_2\text{SnX}_2$ 、 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{PbX}_2$ 、 $\text{PbX}_4$ 、 $\text{ZrOX}_2$ 、 $\text{ZrX}_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{HfX}_4$  および $\text{Hf}(\text{OR})_4$  (Xは、ハロゲン原子または炭素数1から18のカルボキシル基、アセチルアセトナート基または水素原子を表し、RおよびR'は、各々独立して炭素数1~4のアルキル基または炭素数6から10のアリール基を表す。)の中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項3】 触媒が、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、酢酸スズ、塩化スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、酢酸鉛、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、塩化ジルコニウム、ジルコニウムフェノキシド、ジルコニウムブトキシドおよびハフニウムアセチルアセトナートの中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項4】 触媒量が、前記一般式(1)、(2)および(3)の総計1モルに対して $10^{-9}$ から $10^{-3}$ モルである請求項1記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

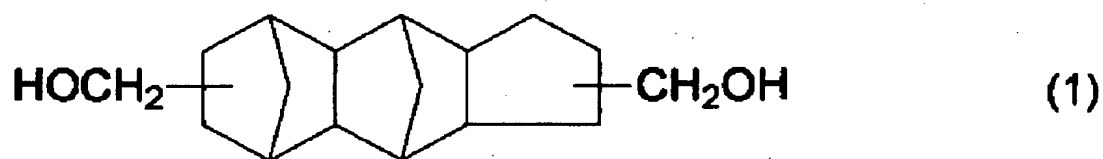
本発明は、透明性および色調の優れたポリカーボネート樹脂の製造方法に属する。

【0002】

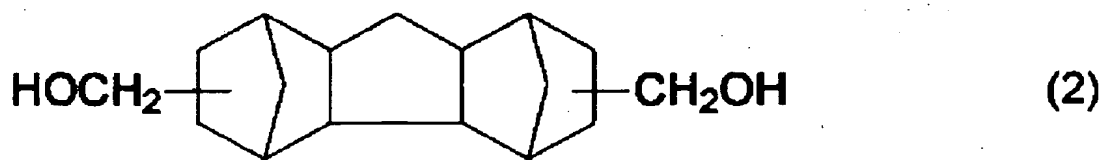
【従来の技術】

一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと炭酸ジエステルを溶融重縮合させて得られるポリカーボネート樹脂は、特開2000-302860号公報に示されるように、透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れ、低い光弾性係数を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する。

【化4】



【化5】



そのため、このポリカーボネート樹脂は光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー、導光板等のプラスチック光学製品に好適に利用できるものである。

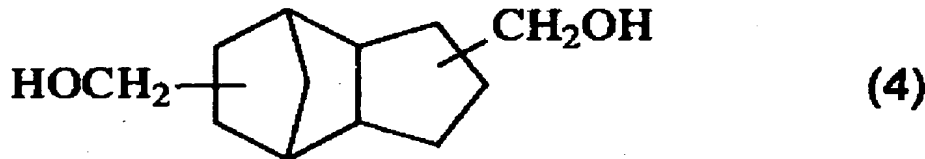
## 【0003】

しかし、製造時に、特開2000-302860号公報に記載されるような触媒を用いた場合、該ポリカーボネート樹脂が溶融重縮合中に着色しやすく、色調の優れた製品を得るのが困難であるという問題点を有している。

## 【0004】

また、前記一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式(4)で表される脂環式ジオールを、炭酸ジエステルと溶融重縮合させて得られるポリカーボネート樹脂は、特開2001-11168号公報に示されるように、透明性、耐熱性、流動性に優れ、低い光弾性係数を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する。

## 【化6】



そのため、このポリカーボネート樹脂は光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー、及び導光板等のプラスチック光学製品に好適に利用できるものである。

## 【0005】

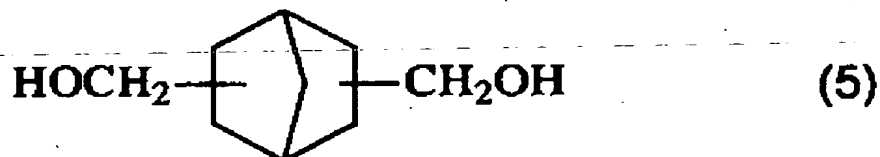
しかし、製造時に、特開2001-11168号公報に記載されるような触媒を用いた場合、該ポリカーボネート樹脂が溶融重縮合中に着色しやすく、色調の優れた製品を得るのが困難であるという問題点を有している。

## 【0006】

また、前記一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式(5)で表される脂環式ジオールを、炭酸ジエステルと溶融重縮合させて得られるポリカーボネート樹脂は、特開2001-11166号公報に示されるように、透明性、耐熱性、流動性に優れ、低い光弾性係数

を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する。

【化7】



そのため、このポリカーボネート樹脂は光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー、導光板等のプラスチック光学製品に好適に利用できるものである。

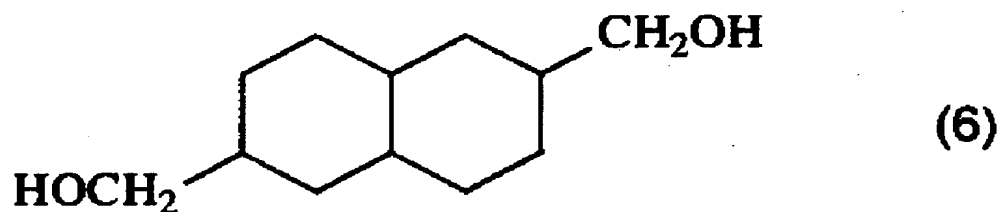
【0007】

しかし、製造時に、特開2001-11166号公報に記載されるような触媒を用いた場合、該ポリカーボネート樹脂が溶融重縮合中に着色しやすく、色調の優れた製品を得るのが困難であるという問題点を有している。

【0008】

また、前記一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式(6)で表される脂環式ジオールと炭酸ジエステルとを溶融重縮合させて得られるポリカーボネート樹脂は、特開2001-11165号公報に示されるように、透明性、耐熱性、流動性に優れ、低い光弾性係数を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する。

【化8】



そのため、このポリカーボネート樹脂は光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー、導光板等のプラスチック光学製品に好適に利用できるものである。

【0009】

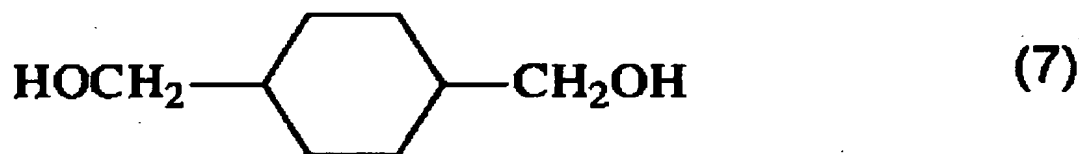
しかし、製造時に、特開2001-11165号公報に記載されるような触媒を用いた場合、該ポリカーボネート樹脂が溶融重縮合中に着色しやすく、色調の

優れた製品を得るのが困難であるという問題点を有している。

【0010】

また、下記一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式(7)で表される脂環式ジオールを、炭酸ジエステルと熔融重縮合させて得られるポリカーボネート樹脂は、特開2001-11169号公報に示されるように、透明性、耐熱性、流動性に優れ、低い光弾性係数を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する。

【化9】



そのため、このポリカーボネート樹脂は光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー、導光板等のプラスチック光学製品に好適に利用できるものである。

【0011】

しかし、製造時に、特開2000-11169号公報に記載されるような触媒を用いた場合、該ポリカーボネート樹脂が熔融重縮合中に着色しやすく、色調の優れた製品を得るのが困難であるという問題点を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、色調の優れたポリカーボネート樹脂の製造方法を提供することにある。

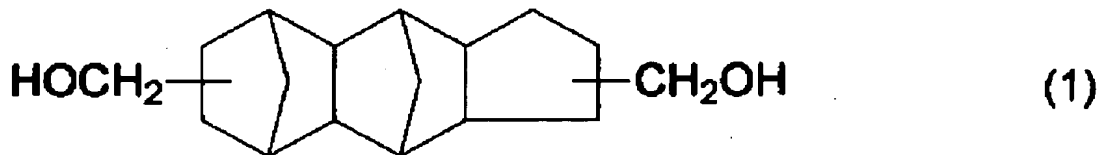
【0013】

【課題を解決するための手段】

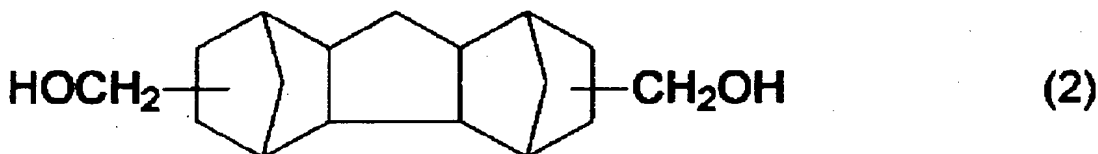
本発明者らは、上記の課題を克服する方法について鋭意検討を重ねた結果、一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノール、又は一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式(3)で表されるジオールを、炭酸ジエステルと熔融重縮合させてポリカーボネート樹脂を製造するに際し、触媒として、亜鉛化合物

、スズ化合物、鉛化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物の中から選ばれる少なくとも一種を使用することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【化10】



【化11】



【化12】



(式中、Xは炭素数3から14のアルキレン基または炭素数4～14のシクロアルキレン基を表す。)

【0014】

【発明の実施の形態】

一般式(1)および/または(2)で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールは、以下PCPDMと略記する。

【0015】

一般式(3)で表されるジオールとしては、具体的には、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、デカリン-2,6-ジメタノール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオールおよび1,14-テトラデカンジオール等が例示される。

【0016】



一般式(3)で表されるジオールとPCPDМとのモル比〔一般式(3)／PCPDМ〕は、0～2.3であることが耐熱性の点から好ましく、0～1であることが更に好ましい。PCPDМ、トリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、デカリン-2,6-ジメタノール、およびシクロヘキサン-1,4-ジメタノールは、構造式の範囲内において全ての異性体を含むものとする。また、使用する全てのジオールは可能な限り高純度のものが好ましい。

## 【0017】

本発明に使用される触媒としては、亜鉛化合物、スズ化合物、鉛化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物の中から選ばれる少なくとも一種が用いられる。これらの化合物の形態としては、酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アセチルアセトナート、フェノキシド、アルコキシド及び水素化物等が例示され、単独もしくは複数の化合物の組み合わせとして用いられる。

## 【0018】

特に好ましい触媒としては、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、酢酸第一スズ、塩化第二スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジメトキシド、酢酸第一鉛、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、塩化ジルコニウム、ジルコニウムフェノキシド、ジルコニウムブトキシド及びハフニウムアセチルアセトナートが挙げられる。

## 【0019】

これらの触媒は、前記一般式(1)、(2)及び(3)の総計1モルに対して、 $10^{-9}$ ～ $10^{-3}$ モルの比率で用いるのが好ましく、更に好ましくは $10^{-8}$ ～ $10^{-5}$ モルの比率である。

## 【0020】

本発明に用いられる炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートおよびジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これら

の中でも、ジフェニルカーボネートが特に好ましい。炭酸ジエステルは、前記一般式(1)、(2)及び(3)の総計1モルに対して0.97~1.10モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは0.99~1.04モルの比率である。

## 【0021】

本発明に関わる溶融重縮合は、公知の方法により行うことができる。すなわち、前記一般式(1)、(2)及び(3)、炭酸ジエステルおよび触媒を、攪拌・混合し、加熱下に常圧または減圧下で副生成物を除去しながら溶融重縮合を行うものである。反応は一般には二段以上の多段工程で実施される。

## 【0022】

具体的には、第一段目の反応を120~260℃、好ましくは180~240℃の温度で0.1~5時間、好ましくは0.3~3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めて、ジオールと炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には、1mmHg以下の減圧下、200~300℃の温度で重縮合反応を行う。合計反応時間は2~9時間であることが好ましい。このような反応は、連続式で行っても良く、バッチ式で行っても良い。

## 【0023】

## 【実施例】

以下に、本発明の方法を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。

## 【0024】

なお、樹脂の物性は、下記の方法により測定した。

- 1) ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw) : クロロホルムを展開溶媒としてGPCにより測定した。
- 2) イエローインデックス(YI) : 直径40mm×厚さ3mmのプレス試験片を成形し、色差計により測定した。

## 【0025】

## 実施例1

PCPDM 52.5g (0.2モル)、ジフェニルカーボネート43.7g

(0.204モル)、および酢酸亜鉛 $2.2 \times 10^{-4}$ g (1.2 $\times 10^{-6}$ モル)を攪拌機および留出装装置付きの300ml四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下760mmHgの下180℃に加熱し、20分間攪拌した。

その後、減圧度を150mmHgに調整すると同時に60℃/hrの速度で200℃まで昇温を行い、20分間その温度に保持し溶融重縮合を行った。さらに、75℃/hrの速度で225℃まで昇温し、昇温終了の20分後、その温度で保持しながら1時間かけて減圧度を1mmHgとした。その後、60℃/hrの速度で235℃まで昇温し、1mmHg、235℃で40分加熱攪拌を行い、合計3.5時間攪拌下で反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成したポリカーボネート樹脂を取り出した。

生成したポリカーボネート樹脂はMw=64300、YI=1.79であった。

#### 【0026】

##### 実施例2

実施例1において、酢酸亜鉛を使用せず、ジブチルスズオキサイド $3.0 \times 10^{-4}$ g (1.2 $\times 10^{-6}$ モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂はMw=52700、YI=2.04であった。

#### 【0027】

##### 実施例3

実施例1において、酢酸亜鉛を使用せず酢酸第一スズ $2.8 \times 10^{-4}$ g (1.2 $\times 10^{-6}$ モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂はMw=67600、YI=2.33であった。

#### 【0028】

##### 実施例4

実施例1において、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸第一鉛 $3.9 \times 10^{-4}$ g (1.2 $\times 10^{-6}$ モル)を使用し、1mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を

行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 54600$ 、 $YI = 1.94$ であった。

【0029】

実施例5

実施例1において、酢酸亜鉛を使用せず、ジルコニウムアセチルアセトナート  $5.9 \times 10^{-4} \text{g}$  ( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 59700$ 、 $YI = 1.88$ であった。

【0030】

実施例6

実施例1において、酢酸亜鉛を使用せず、ハフニウムアセチルアセトナート  $6.9 \times 10^{-4} \text{g}$  ( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 55100$ 、 $YI = 2.20$ であった。

【0031】

実施例7

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g(0.1モル)およびトリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール19.6g(0.1モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 61400$ 、 $YI = 1.82$ であった。

【0032】

実施例8

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g(0.1モル)およびトリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール19.6g(0.1モル)

) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ジブチルスズオキサイド  $3.0 \times 10^{-4} \text{g}$  ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 53200$ 、 $YI = 2.04$  であった。

#### 【0033】

##### 実施例 9

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびトリシクロ (5.2.1.0<sup>2,6</sup>) デカンジメタノール 19.6 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸第一スズ  $2.8 \times 10^{-4} \text{g}$  ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 61000$ 、 $YI = 2.25$  であった。

#### 【0034】

##### 実施例 10

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびトリシクロ (5.2.1.0<sup>2,6</sup>) デカンジメタノール 19.6 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸第一鉛  $3.9 \times 10^{-4} \text{g}$  ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用し、1 mmHg、235°C で 1 時間 40 分加熱攪拌を行い、合計 4.5 時間反応を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 52900$ 、 $YI = 2.09$  であった。

#### 【0035】

##### 実施例 11

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびトリシクロ (5.2.1.0<sup>2,6</sup>) デカンジメタノール 19.6 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ジルコニウムアセチルアセトナート  $5.9 \times 10^{-4} \text{g}$  ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 61000$ 、 $YI = 1.93$  であった。

【0036】

## 実施例 12

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびトリシクロ (5.2.1.0<sup>2,6</sup>) デカンジメタノール 19.6 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ハフニウムアセチルアセトナート  $6.9 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用し、1 mmHg、235°C で 1 時間 40 分加熱攪拌を行い、合計 4.5 時間反応を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 55100$ 、 $YI = 2.17$  であった。

【0037】

## 実施例 13

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびノルボルナンジメタノール 15.6 g (0.1 モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 63300$ 、 $YI = 1.89$  であった。

【0038】

## 実施例 14

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびノルボルナンジメタノール 15.6 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ジブチルスズオキサイド  $3.0 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は  $M_w = 50200$ 、 $YI = 1.97$  であった。

【0039】

## 実施例 15

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およ

びデカリン-2, 6-ジメタノール19.8g (0.1モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ジブチルスズオキサイド $3.0 \times 10^{-4}$ g ( $1.2 \times 10^{-6}$ モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 49300$ 、 $YI = 2.10$ であった。

#### 【0040】

##### 実施例16

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g (0.1モル) およびデカリン-2, 6-ジメタノール19.8g (0.1モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸第一スズ $2.8 \times 10^{-4}$ g ( $1.2 \times 10^{-6}$ モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 62000$ 、 $YI = 2.33$ であった。

#### 【0041】

##### 実施例17

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g (0.1モル) およびシクロヘキサン-1, 4-ジメタノール14.4g (0.1モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 65600$ 、 $YI = 1.81$ であった。

#### 【0042】

##### 実施例18

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g (0.1モル) およびシクロヘキサン-1, 4-ジメタノール14.4g (0.1モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ジルコニウムアセチルアセトナート $5.9 \times 10^{-4}$ g ( $1.2 \times 10^{-6}$ モル) を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 59800$ 、 $YI = 1.88$ であった。

#### 【0043】

## 実施例 19

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 26.2 g (0.1 モル) およびシクロヘキサノール 14.4 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ハフニウムアセチルアセトナート  $6.9 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用し、1 mmHg、235℃で 1 時間 40 分加熱攪拌を行い、合計 4.5 時間反応を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は Mw = 56100、YI = 1.96 であった。

【0044】

## 実施例 20

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 44.6 g (0.17 モル) および 1,5-ペンタンジオール 3.12 g (0.03 モル) を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は Mw = 63100、YI = 1.85 であった。

【0045】

## 実施例 21

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 47.2 g (0.18 モル) および 1,9-ノナンジオール 3.20 g (0.02 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、ジルコニウムアセチルアセトナート  $5.9 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は Mw = 60000、YI = 1.82 であった。

【0046】

## 実施例 22

実施例 1 において、ジオールとして PCPDM 49.9 g (0.19 モル) および 1,14-テトラデカンジオール 2.30 g (0.01 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸第一スズ  $2.8 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。



生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 63300$ 、 $YI = 1.94$ であった

## 【0047】

## 比較例 1

実施例 1 において、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 46200$ 、 $YI = 3.60$ であった

## 【0048】

## 比較例 2

実施例 1 において、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸カルシウム $1.9 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 46900$ 、 $YI = 3.62$ であった

## 【0049】

## 比較例 3

実施例 1 において、ジオールとしてPCPDM26.2 g (0.1 モル) およびトリシクロ ( $5.2 \cdot 1.0^{2,6}$ ) デカンジメタノール19.6 g (0.1 モル) を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$  g ( $1.2 \times 10^{-6}$  モル) を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 45500$ 、 $YI = 3.79$ であった

## 【0050】

## 比較例 4

実施例 1 において、ジオールとしてPCPDM26.2 g (0.1 モル) およ

びトリシクロ(5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノール19.6g(0.1モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、酢酸カルシウム $1.9 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂はMw=46400、YI=3.66であった。

#### 【0051】

##### 比較例5

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g(0.1モル)およびノルボルナンジメタノール15.6g(0.1モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂はMw=44800、YI=3.75であった。

#### 【0052】

##### 比較例6

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g(0.1モル)およびデカリン-2,6-ジメタノール19.8g(0.1モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂はMw=45000、YI=3.99であった。

#### 【0053】

##### 比較例7

実施例1において、ジオールとしてPCPDM26.2g(0.1モル)およびシクロヘキサン-1,4-ジメタノール14.4g(0.1モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

ル) を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 45800$ 、 $YI = 3.69$ であった。

#### 【0054】

##### 比較例8

実施例1において、ジオールとしてPCPDM44.6g(0.17モル)および1,5-ペンタンジオール3.12g(0.03モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 44900$ 、 $YI = 3.78$ であった。

#### 【0055】

##### 比較例9

実施例1において、ジオールとしてPCPDM47.2g(0.18モル)および1,9-ノナンジオール3.20g(0.02モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 46500$ 、 $YI = 3.64$ であった。

#### 【0056】

##### 比較例10

実施例1において、ジオールとしてPCPDM49.9g(0.19モル)および1,14-テトラデカンジオール2.30g(0.01モル)を使用し、酢酸亜鉛を使用せず、炭酸水素ナトリウム $1.0 \times 10^{-4}$ g( $1.2 \times 10^{-6}$ モル)を使用し、1 mmHg、235℃で1時間40分加熱攪拌を行い、合計4.5時間反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。

生成したポリカーボネート樹脂は $M_w = 47000$ 、 $YI = 3.73$ であった。

【0057】

【発明の効果】

本発明によれば、透明性、耐熱性、耐衝撃性、流動性に優れ、低い光弾性係数を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する脂肪族ポリカーボネート樹脂を極めて良好な色調で得られるため、光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー、導光板等のプラスチック光学製品に好適に利用でき、工業的見地から極めて有用である。

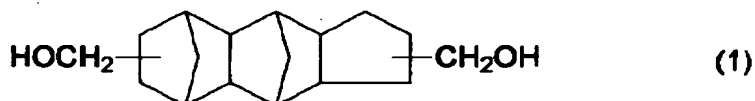
【書類名】 要約書

【要約】

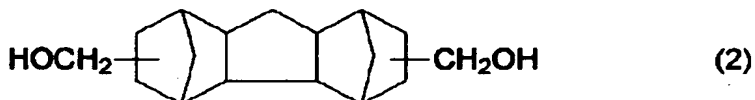
【課題】 透明性、耐熱性、耐衝撃性、流動性に優れ、低い光弾性係数を有し、屈折率とアッペ数の良好なバランスを有する脂環式ポリカーボネート樹脂を極めて良好な色調のものを提供する。

【解決手段】 一般式 (1) および/または (2) で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノール、又は一般式 (1) および/または (2) で表されるペンタシクロペンタデカンジメタノールと一般式 (3) で表されるジオールを、炭酸ジエステルと溶融重縮合させてポリカーボネート樹脂を製造するに際し、触媒として、亜鉛化合物、スズ化合物、鉛化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物の中から選ばれた少なくとも一種を使用するポリカーボネート樹脂の製造方法。

【化 1】



【化 2】



【化 3】



(式中、Xは炭素数3から14のアルキレン基または炭素数4から14のシクロアルキレン基を表す。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-069856 |
| 受付番号    | 50100352331   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 第六担当上席 0095   |
| 作成日     | 平成13年 3月14日   |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 3月13日

出願人履歴情報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日  
[変更理由] 住所変更  
住所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏名 三菱瓦斯化学株式会社